

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-354873

(43)Date of publication of application : 09.12.1992

(51)Int.Cl.

C23C 16/26

C30B 25/00

C30B 29/04

(21)Application number : 03-127742

(71)Applicant : KYOCERA CORP

(22)Date of filing : 30.05.1991

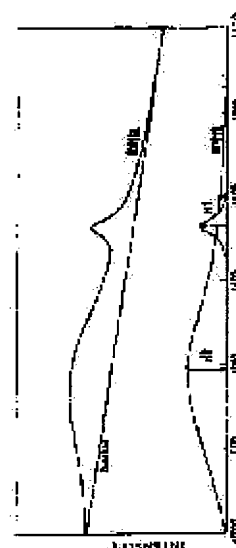
(72)Inventor : TOMIYAMA AKITOSHI
FUKUMARU FUMIO

(54) HARD CARBON FILM

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve the surface smoothness of the carbon film while maintaining the high hardness of the carbon film and to attain a low frictional coefft. when the carbon film is applied on the surface, etc., of a sliding member as well as to impart an excellent sliding characteristic to the surfaces of various kinds of the sliding materials by forming the carbon film thereon.

CONSTITUTION: The hard carbon film substantially constituted of diamond and amorphous carbon has 0.2 to 20 intensity ratio expressed by H2/H1 when the intensity of the peak existing at $1333 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ in Raman spectroscopic spectra is designated as H1 and the intensity of the peak having the highest intensity among the peaks existing at $1500 \pm 100 \text{ cm}^{-1}$ as H2. In addition, the average crystal grain size of this film is $\leq 3 \mu\text{m}$.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-354873

(43) 公開日 平成4年(1992)12月9日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 3 C 16/26		7325-4K		
C 3 0 B 25/00		9040-4G		
29/04	F	7821-4G		
	X	7821-4G		

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平3-127742

(22) 出願日 平成3年(1991)5月30日

(71) 出願人 000006633

京セラ株式会社

京都府京都市山科区東野北井ノ上町5番地の22

(72) 発明者 富山 明俊

鹿児島県国分市山下町1番4号 京セラ株式会社総合研究所内

(72) 発明者 福丸 文雄

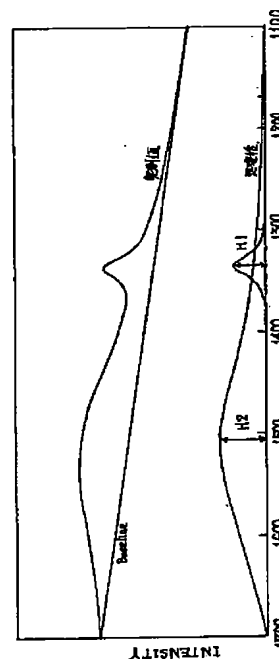
鹿児島県国分市山下町1番4号 京セラ株式会社総合研究所内

(54) 【発明の名称】 硬質炭素膜

(57) 【要約】

【構成】 実質的にダイヤモンドと非晶質炭素から構成される硬質炭素膜であって、ラマン分光スペクトル分析において $1333 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ に存在するピークの強度を H_1 、 $1500 \pm 100 \text{ cm}^{-1}$ に存在するピークのうち最も強度の高いピークの強度を H_2 とした時、 H_2 / H_1 で表される強度比が0.2乃至2.0であり、平均結晶粒径が $3 \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする。

【効果】 炭素膜の優れた硬度を維持しつつ、その表面の平滑性に優れ、しかも炭素膜を摺動部材の表面等に被覆した場合に低摩擦係数を実現することができ、各種の摺動部材の表面にこの炭素膜を形成することにより優れた摺動特性を付与することができる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 実質的にダイヤモンドと非晶質炭素から構成され、ラマン分光スペクトル分析において $1333 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ に存在するピークの強度を H_1 、 $1500 \pm 100 \text{ cm}^{-1}$ に存在するピークのうち最も強度の高いピークの強度を H_2 とした時、 H_2/H_1 で表される強度比が0.2乃至2.0であり、平均結晶粒径が $3 \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする摺動性に優れた硬質炭素膜。

【請求項2】 表面粗さが $2 \mu\text{m}$ 以下である請求項1記載の硬質炭素膜。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、ダイヤモンドを含有する硬質炭素膜に関するものであり、詳細には膜自体の特性として摺動特性に優れた炭素膜に関するものである。

【0002】

【従来技術】 近年、ダイヤモンドはその高硬度、高熱伝導性、耐薬品性等の優れた性質を有することから各種の分野でその応用が進められている。ダイヤモンドは、天然品では非常に高価であることから、工業用として高温高圧法により合成されるようになったが、他方、切削工具や耐摩耗部材への応用などの広範な用途への適用を考慮し、容易に且つ効率的にダイヤモンドを合成することのできる方法として化学気相成長法が研究されている。

【0003】 この化学気相成長法は、一般的には炭化水素等の炭素含有ガスと水素との混合ガスを反応槽内に導入し、高周波、マイクロ波等によりプラズマを発生させるか、または熱フィラメントにより加熱することにより所望の基体表面にダイヤモンドを生成させる方法である。

【0004】 このようにして得られるダイヤモンド膜は、従来からその膜中に非晶質の炭素やグラファイト等が不純物成分として含有されないようにいかに高純度なダイヤモンド膜を生成させるかが1つの課題とされ、各種の方法が見出されている。

【0005】

【発明が解決しようとする問題点】 このような高純度のダイヤモンド膜は結晶性が高く、ダイヤモンド単結晶と近似した優れた特性を有している。しかし、構造的には、膜を構成するダイヤモンド結晶粒子が大きくなり、また結晶の自形面が露出した凹凸のある荒い表面を有している。そのために、例えばこのような高純度のダイヤモンド膜を摺動性の向上を目的として所定の基体表面に被覆して利用する場合、被摺動材が削り取られてしまったり、あるいは凹凸面への衝撃により応力が集中し膜が破損してしまうという問題があった。そのために従来は、ダイヤモンド膜を厚く被覆し、その後に膜を研磨加工し表面を平滑化する等の方法が採用されている。しかし、このような研磨加工は、被覆面が平坦なものの場合しか適用できず、例えば被覆面が球面等の場合には研磨

加工が難しく、複雑面形状では研磨加工することができない等の問題があった。

【0006】 よって、本発明は、特に摺動特性の点から上記のような研磨加工を必要とせず摺動特性に優れた炭素質膜を提供することを目的とするものである。

【0007】

【問題点を解決するための手段】 本発明者等は上記目的に対して検討を重ねた結果、成膜する炭素膜をダイヤモンドと非晶質炭素より構成するとともに、この膜のラマン分光分析において、ダイヤモンドの主ピークと、それ以外の $1500 \pm 100 \text{ cm}^{-1}$ の範囲内の最強のピークとの比、ならびに膜を構成する結晶の粒径が生成される膜の摺動特性に大きく関与し、これらが特定の範囲に制御された炭素膜が研磨加工することなく非常に摺動特性に優れた膜となることを見出し本発明に至った。

【0008】 即ち、本発明は実質的にダイヤモンドと非晶質炭素膜から構成され、ラマン分光スペクトル分析において $1333 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ に存在するピークの強度を H_1 、 $1500 \pm 100 \text{ cm}^{-1}$ に存在するピークのうち最も強度の高いピークの強度を H_2 とした時、 H_2/H_1 で表される強度比が0.2乃至2.0であり、また平均結晶粒径が $3 \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とし、これにより摺動特性に優れた膜を得ようとするものである。

【0009】 以下、本発明を詳述する。これまでに炭素からなる膜としては、ダイヤモンド、グラファイト、非晶質炭素等が知られているが、これらの炭素より構成される物質の検出は、ラマン分光スペクトル分析により行うことができ、ダイヤモンドは通常 $1333 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ 付近に鋭いピークを有し、一方、非晶質炭素は $1500 \pm 100 \text{ cm}^{-1}$ 付近にブロードなピークが見られる。また、グラファイトは $1580 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ 付近にピークが観察される。

【0010】 本発明の炭素膜は、ダイヤモンドおよび非晶質炭素より構成されることを大きな特徴とするもので、これらの成分は前記ラマン分光スペクトル分析により分析できるが、本発明によれば、特に膜の摺動特性の点から $1333 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ のピーク強度を H_1 、 $1500 \pm 100 \text{ cm}^{-1}$ 付近のブロードなピークのうち最も強度の高いピーク強度を H_2 とした時、 H_2/H_1 で表される強度比が0.2乃至2.0、特に1乃至1.0の範囲となるような組成からなることが重要である。このピーク強度比は、その値が大きくなるに従い、結晶性が低下し膜中のダイヤモンドの含有量が減少することを意味し、逆にその値が小さくなるに従い、結晶性が向上しダイヤモンド以外の相の含有量が減少することを意味するものであるが、本発明によれば、上記ピーク強度比が0.2よりも小さいと、炭素膜の表面に結晶性が向上することに起因しダイヤモンド結晶粒子が大きく成長し膜の表面に荒れが生じるために膜の摺動特性は大きく低下する。またピーク強度比が2.0よりも大きいと炭素膜中

3

のグラファイトの生成量が増え、炭素膜自体の硬度が低下するとともに摺動時に耐摩耗性が劣化する。

【0011】また、摺動特性の点から膜を構成する結晶粒子径は小さいことが望ましく、具体的には $3\mu\text{m}$ 以下であることが重要である。この結晶粒子を小さくすることにより炭素膜自体の表面を平滑化することができ、これにより摺動特性を高めることができる。特に炭素膜の表面粗さは、被覆される基体表面の粗さにも左右されるが R_{max} で $2\mu\text{m}$ 以下であることが望ましい。また、これに基づき基体の表面粗さも R_{max} で $2\mu\text{m}$ 以下であることが望ましい。

【0012】つぎに、上記炭素膜を得る方法について説明すると、炭素膜の生成手段としてマイクロ波や高周波によりプラズマを発生させて所定の基体表面に炭素膜を形成する、いわゆるプラズマCVD法あるいは熱フィラメントCVD法が主流である。しかしながら、プラズマCVD法ではプラズマ発生領域が小さいために成膜できる面積が小さく、成膜できる面積が一般に直径 20mm 程度であり、摺動部材としての応用が限られ、また圧力が高すぎるかもしくはプラズマ密度が低すぎるために基体が微細な構造を有する場合や曲面構造を有する場合、その構造に沿った均一なプラズマが得られず、膜厚分布が不均一に成りやすい。一方、熱フィラメントCVD法では、フィラメントが切れやすく、また、膜厚のパラツキを抑制するために基体の形状に合わせてフィラメントを設置する必要があり装置が汎用性に欠けるなどの欠点を有している。

【0013】これに対して、プラズマCVD法におけるプラズマ発生領域に磁界をかけた、いわゆる電子サイクロトロン共鳴プラズマCVD法によれば、低圧力下（ 1 torr 以下）で高密度のプラズマを得ることができるために、プラズマを広い領域に均一に発生させることができ、通常のプラズマCVD法に比較して約 10 倍程度の面積に均一に膜の形成を行うことができる。従って、特に摺動部材等への膜形成に際して有効である。

【0014】よって、ここでは電子サイクロトロン共鳴プラズマCVD法（ECRプラズマCVD法）を例にとって説明する。この方法では、内部に所定の基体が設置された反応炉内に反応ガスを導入すると同時に、 2.45GHz のマイクロ波を導入する。それと同時にこの領域に対して 875 ガウス以上のレベルの磁界を印加する。これにより電子はサイクロトロン周波数 $f = eB/2\pi m$ （但し、 m ：電子の質量、 e ：電子の電荷、 B ：磁束密度）に基づき、サイクロトロン運動を起こす。この周波数がマイクロ波の周波数（ 2.45GHz ）と一致すると共鳴し、電子はマイクロ波のエネルギーを著しく吸収して加速され、中性分子に衝突、電離を生ぜしめて高密度のプラズマを生成するようになる。このとき、基体の温度は $150\sim 1200^\circ\text{C}$ 、炉内圧力 $1\times 10^{-4}\sim 1\text{ torr}$ に設定される。

4

【0015】かかる方法によれば、成膜時の基体温度、炉内圧力および反応ガス濃度を変化させることにより成膜される膜の成分等が変化する。具体的には、基体温度が高くなると膜の成長速度が向上し、結晶性が向上する傾向にあり、炉内圧力が高くなるとプラズマの領域が小さくなり、膜の成長速度が下がるが結晶性は向上する傾向にある。また反応ガス濃度が高くなると、膜を構成する粒子の大きさが小さくなり、結晶性が悪くなる傾向にあり、これらの条件を具体的には後述する実施例に示すように適宜制御することにより、前述した所定の特性を有する炭素膜を生成することができる。

【0016】

【作用】本発明によれば、炭素膜の結晶性を制御し、ダイヤモンドと非晶質炭素とを特定の割合で生成させることにより、膜自体の機械的特性、特に優れた硬度を維持し、結晶粒子の成長が抑制され、これにより、その表面の平滑性に優れた炭素膜を得ることができる。これにより、この炭素膜を摺動部材の表面等に被覆した際、ダイヤモンドの結晶性に優れた膜に比較して摩擦係数が低減し、非常に優れた摺動特性を発揮することができる。

【0017】

【実施例】炉内に直径 40mm の表面粗さが $R_{\text{max}} 0.1\mu\text{m}$ のセラミックス製ディスクを設置し、ECRプラズマCVD法により、最大 2KG の強度の磁場を印加するとともに、マイクロ波出力 3.0kw の条件で、基体温度、反応ガス濃度、炉内圧力を表1に示す条件に設定し、炭素膜が約 $5\mu\text{m}$ の膜厚となるように作成した。なお、反応ガスとしてはメタンガス、二酸化炭素ガスおよび水素を表1に示す割合で混合したものをを用いた。

【0018】得られた炭素膜に対して、膜表面のラマン分光スペクトル分析を行い、 $1333\pm 10\text{cm}^{-1}$ に存在するピークの強度を H_1 、 $1500\pm 100\text{cm}^{-1}$ に存在するピークのうち最も強度の高いピークの強度を H_2 とし、 H_2/H_1 で表される強度比を算出した。具体的には、図1に示すようにラマン分光分析によって得られた曲線において、 1100cm^{-1} と 1700cm^{-1} の位置間で斜線を引き、これをベースラインとしてそれぞれのピークをローレンツタイプのカーブとしてカーブフィッティング処理を行い、各ピークの高さを求めた。なお、表1中、試料No.10についてそのチャートおよびカーブフィッティング処理後のチャートを示した。

【0019】また、SEM分析により、炭素膜の結晶粒子の平均粒径を求めるとともに、触針式表面粗さ計によって炭素膜の表面粗さ（ R_{max} ）を測定した。

【0020】さらに、摺動性を評価するために、炭素膜が形成されたディスクと先端部が曲率半径 $R 4.763\text{mm}$ の金属製のピンを用いて 4.9N の荷重をかけ、摺動速度を 0.30m/s に設定し、ボールオンディスク法により摺動試験を行い、各試験での摩擦係数を測定し

た。

*【表1】

【0021】

*

試料 No	反応ガス(ccm)			ガス 濃度 (%)	基体 温度 (℃)	炉内圧力 (torr)	H ₂		平均結晶 粒径 (μm)	膜 R _{max} (μm)	摩擦係数	備 考
	H ₂	CH ₄	CO ₂				H ₁					
1	210	30	80	30	650	1.0 × 10 ⁻³	8.8	0.05	0.03	0.09		
2	255	15	30	15	650	1.0 × 10 ⁻³	0.93	1.3	0.81	0.11		
* 3	120	180	—	60	650	1.0 × 10 ⁻³	35	< 0.01	< 0.01	0.07		膜が摩滅
4	210	30	80	30	650	1.0	6.3	0.08	0.04	0.09		
5	255	15	30	15	650	1.0	0.55	2.2	1.3	0.21		
* 6	120	180	—	60	650	1.0 × 10 ⁻⁴	49	< 0.01	< 0.01	0.07		膜が摩滅
7	210	30	80	30	650	1.0 × 10 ⁻⁴	17	0.02	0.01	0.08		ピンの摩耗痕残る
* 8	294	2	4	2	650	5.0 × 10 ⁻³	0.08	3.5	2.4	0.49		ピンの摩耗大
* 9	294	2	4	2	900	3.0 × 10 ⁻³	0.05	4.7	2.9	0.55		ピンの摩耗大、膜剥離
10	255	15	30	15	900	1.0 × 10 ⁻³	1.4	1.8	1.1	0.17		
*11	255	15	30	15	100	1.0 × 10 ⁻³	85	< 0.01	< 0.01	—		膜破損
*12	285	5	10	5	650	3.0 × 10 ⁻³	0.12	3.4	2.3	0.45		ピンの摩耗大
13	270	10	20	10	650	3.0 × 10 ⁻³	0.22	2.5	1.5	0.28		
*14	210	30	80	30	650	7.0 × 10 ⁻⁵	23	0.01	< 0.01	0.07		膜が摩滅

*印は本発明の範囲外の試料を示す。

【0022】表1から明らかなように、炭素膜の結晶性が良好でH2/H1の比率が0.2より小さい試料No. 8、9ではいずれも金属ピンの方の摩耗が激しく、また結晶粒径が大きいために摩擦係数が大きく膜の剥離が生じた。一方、炭素膜の結晶性が悪く、20より大きい試料No. 3、6、11、14ではいずれも摩擦係数は小さいが膜自体の摩耗が激しく、使用に耐えないものであった。これらの比較品に対して本発明により結晶性および結晶粒径が所定の大きさのものはいずれも優れた摩擦係数を示し、また膜の剥離のない優れた特性を示した。

【0023】

【発明の効果】以上詳述した通り、本発明によれば、炭素膜の優れた硬度を維持しつつ、その表面の平滑性に優れ、しかも炭素膜を摺動部材の表面等に被覆した場合に低摩擦係数を実現することができる。よって、各種の摺動部材の表面に形成する炭素膜として非常に有効なものとなる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の硬質炭素膜（表1中、試料No. 10）のラマン分光分析チャートを示す。

【図1】

